

FH



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|---|--|--|
| <p>(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C08F 4/642, 12/08</p> | <p>A1</p> | <p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/07141</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Februar 1997 (27.02.97)</p> |
| <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03563</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 13. August 1996 (13.08.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 30 406.3 18. August 1995 (18.08.95) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brünigstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KAMINSKY, Walter [DE/DE]; Buschweg 52, D-25421 Pinneberg (DE). LENK, Stephan [DE/DE]; Chapeaurougeweg 40, D-20535 Hamburg (DE). SCHOLZ, Volker [DE/DE]; Niemannstrasse 21, D-21073 Hamburg (DE). ROESKY, Herbert [DE/DE]; Emil-Nolde-Weg 23, D-37085 Göttingen (DE). HERZOG, Axel [DE/US]; 405 Hilgard Avenue, Los Angeles, CA 90095-1569 (US).</p> | <p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p> | |
| <p>(54) Title: CATALYST CONSTITUENTS AND CATALYST SYSTEM WITH A HIGH DEGREE OF POLYMERISATION ACTIVITY FOR THE PRODUCTION OF POLYMERS</p> <p>(54) Bezeichnung: KATALYSATORKOMPONENTE UND KATALYSATORSYSTEM MIT HOHER POLYMERISATIONSAKTIVITÄT ZUR HERSTELLUNG VON POLYMEREN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>In the present invention, catalyst systems with a high degree of polymerisation are described which contain at least one catalyst constituent of general formula (I): R_nMX_m, in which M^1 is Ti, Zr or Hf, R^a is C_5 (R^1, R^2, R^3, R^4, R^5) or C_6 ($R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$) wherein R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 and R^6 are identical or different, and a hydrogen atom, a C_1-C_{20} alkyl group, a C_1-C_{10} alkoxy group, a C_1-C_{10} fluoroalkyl group, a C_6-C_{20} aryl group, a C_6-C_{10} aryloxy group, a C_2-C_{10} alkenyl group, a C_6-C_{10} fluoroaryl group, a C_7-C_{40} arylalkyl group, a C_7-C_{40} alkylaryl group, a C_8-C_{40} arylalkenyl group, a silyl group, a germynl group, or adjacent groups R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 and R^6 which form with the connecting atoms thereof a ring system; R^b is one fluorine atom when $m = 1$, at least one fluorine atom when $m > 1$ and can be identical or different, and be at least one hydrogen atom, a C_1-C_{20} alkyl group, a C_1-C_{10} alkoxy group, a C_1-C_{10} fluoroalkyl group, a C_6-C_{20} aryl group, a C_6-C_{10} aryloxy group, a C_2-C_{10} alkenyl group, a C_6-C_{10} fluoroaryl group, a C_7-C_{40} arylalkyl group, a C_7-C_{40} alkylaryl group, or a C_8-C_{40} arylalkenyl group, an OH group, a $NR^{7,2}$ group or $SR^{8,1}$ group, wherein R^7 and R^8 are a C_1-C_{20} alkyl group, a C_1-C_{10} alkoxy group, a C_1-C_{10} fluoroalkyl group, a C_6-C_{20} aryl group, a C_6-C_{10} aryloxy group, a C_2-C_{10} alkenyl group, a C_6-C_{10} fluoroaryl group, a C_7-C_{40} arylalkyl group, a C_7-C_{40} alkylaryl group, a C_8-C_{40} arylalkenyl group, a silyl group, a germynl group or a halogen atom, m and n are integers, $m + n = 2$ to 4, and m is at least 1.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>In der vorliegenden Erfindung werden Katalysatorsysteme mit hoher Polymerisationsaktivität beschrieben, die mindestens eine Katalysatorkomponente der allgemeinen Formel (I) enthalten: R_nMX_m, worin $M^1 = Ti, Zr$ oder Hf ist, $R^a = C_5$ (R^1, R^2, R^3, R^4, R^5) oder C_6 ($R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$) ist, wobei R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 und R^6 gleich oder verschieden und ein Wasserstoffatom, eine C_1-C_{20}-Alkylgruppe, eine C_1-C_{10}-Alkoxygruppe, eine C_1-C_{10}-Fluoralkylgruppe, eine C_6-C_{20}-Arylgruppe, eine C_6-C_{10}-Aryloxygruppe, eine C_2-C_{10}-Alkenylgruppe, eine C_6-C_{10}-Fluoraryl-, eine C_7-C_{40}-Arylalkyl-, eine C_7-C_{40}-Alkylaryl-, eine C_8-C_{40}-Arylalkenylgruppe, eine Silyl-, eine Germynlgruppe bedeuten oder benachbarte Reste R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 und R^6 mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden, $R^b =$ ein Fluoratom wenn $m = 1$ ist, mindestens ein Fluoratom wenn $m > 1$ ist und sein kann gleich oder verschieden mindestens ein Wasserstoffatom, eine C_1-C_{20}-Alkylgruppe, eine C_1-C_{10}-Alkoxygruppe, eine C_1-C_{10}-Fluoralkylgruppe, eine C_6-C_{20}-Arylgruppe, eine C_6-C_{10}-Aryloxygruppe, eine C_2-C_{10}-Alkenylgruppe, eine C_6-C_{10}-Fluoraryl-, eine C_7-C_{40}-Arylalkyl-, eine C_7-C_{40}-Alkylaryl-, oder eine C_8-C_{40}-Arylalkenylgruppe, eine OH-Gruppe, eine $NR^{7,2}$- oder $SR^{8,1}$-Gruppe, wobei R^7 und R^8 eine C_1-C_{20}-Alkylgruppe, eine C_1-C_{10}-Alkoxygruppe, eine C_1-C_{10}-Fluoralkylgruppe, eine C_6-C_{20}-Arylgruppe, eine C_6-C_{10}-Aryloxygruppe, eine C_2-C_{10}-Alkenylgruppe, eine C_6-C_{10}-Fluoraryl-, eine C_7-C_{40}-Arylalkyl-, eine C_7-C_{40}-Alkylaryl-, oder eine C_8-C_{40}-Arylalkenylgruppe, eine Silylgruppe, eine Germynlgruppe oder ein Halogenatom, m und n ganze Zahlen sind, $m + n = 2$ bis 4 ist, und m mindestens 1 ist.</p> | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AM | Amenica | GB | Vereinigtes Königreich | MX | Mexiko |
| AT | Österreich | GE | Georgien | NE | Niger |
| AU | Australien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BB | Barbados | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BE | Belgien | HU | Ungarn | NZ | Neuseeland |
| BF | Burkina Faso | IE | Irland | PL | Polen |
| BG | Bulgarien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BJ | Benin | JP | Japan | RO | Rumänien |
| BR | Brasilien | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| BY | Belarus | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CA | Kanada | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KR | Republik Korea | SG | Singapur |
| CG | Kongo | KZ | Kasachstan | SI | Slowenien |
| CH | Schweiz | LI | Liechtenstein | SK | Slowakei |
| CI | Côte d'Ivoire | LK | Sri Lanka | SN | Senegal |
| CM | Kamerun | LR | Liberia | SZ | Swasiland |
| CN | China | LK | Litauen | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| EE | Estland | MG | Madagaskar | UG | Uganda |
| ES | Spanien | ML | Mali | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland | MN | Mongolei | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MR | Mauretanien | VN | Vietnam |
| GA | Gabon | MW | Malawi | | |

Katalysatorkomponente und Katalysatorsystem mit hoher Polymerisationsaktivität zur Herstellung von Polymeren

Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatorkomponenten und Katalysatorsysteme mit hoher Polymerisationsaktivität zur Herstellung von Polymeren, wobei die Polymere einen hohen Schmelzpunkt aufweisen. Die vorliegende Erfindung betrifft weiter ein wirtschaftliches und umweltschonendes Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit einem hohen Schmelzpunkt.

Aus DE-A-4332009 ist ein Verfahren zur Herstellung von Organometallfluoriden bekannt. Dabei werden π -System-haltige Organometallfluoride durch Umsetzung eines fluorfreien Organometallhalogenids mit einem Zinnfluorid der allgemeinen Formel R_3SnF erhalten, worin R gleich oder verschieden sind und C_1 - C_{10} -Alkyl-, C_6 - C_{14} -Aryl-, C_2 - C_{10} -Alkenyl-, C_7 - C_{20} -Arylalkyl- oder C_7 - C_{15} -Alkylaryl bedeuten.

Aus EP-A-210 615 sind Katalysatoren für die Polymerisation von Styrol und Verfahren zur Polymerisation von Monostyrol zu syndiotaktischem Polystyrol bekannt.

Aus Macromolecules 21 (1988), 3356 ist bekannt, daß Titanverbindungen mit einem Cyclopentadienylring besonders hohe Polymerisationsaktivität aufweisen. Die mit diesen Verbindungen als Katalysatoren erhaltenen Styrolpolymere weisen vergleichsweise niedrige Schmelzpunkte auf.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, eine Katalysatorkomponente und ein Katalysatorsystem mit hoher Polymerisationsaktivität bereitzustellen, wobei Polymere mit hohen Schmelzpunkten erhalten werden. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, ein wirtschaftliches und

umweltschonendes Polymerisationsverfahren bereitzustellen.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird durch eine Katalysatorkomponente für die Polymerisation von Olefinen gelöst, die mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) enthält:



worin

M^1 = Ti, Zr oder Hf ist,

R^a = C_5 (R^1, R^2, R^3, R^4, R^5) oder C_6 ($R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$) ist, wobei R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 und R^6 gleich oder verschieden und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{20} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{20} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Aryloxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe, eine Silyl-, eine Germylgruppe bedeuten oder benachbarte Reste R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 und R^6 mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden,

R^b = ein Fluoratom wenn $m = 1$ ist, mindestens ein Fluoratom wenn $m > 1$ ist und sein kann gleich oder verschieden mindestens ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{20} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{20} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Aryloxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe, oder eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe eine OH-Gruppe, eine NR^7_2 - oder SR^8_1 -Gruppe, wobei R^7 und R^8 eine C_1 - C_{20} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{20} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Aryloxygruppe, eine C_2 - C_{10} -

3

Alkenylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe, oder eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe bedeuten, eine Silylgruppe, eine Germylgruppe, ein Halogenatom bedeuten, eine -OC(O)F, eine -OC(O)CR^c₃, eine -OC(O)C₅R^d₄ oder eine -OC(O)C₆R^e₅ Gruppe ist, wobei R^c, R^d und R^e mindestens ein Fluoratom bedeuten und R^c, R^d und R^e sein können gleich oder verschieden mindestens ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₂₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₂₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine OH-Gruppe, eine NR⁷₂- oder SR⁸-Gruppe, eine Silylgruppe, eine Germylgruppe oder ein Halogenatom,

m und n ganze Zahlen sind, m + n = 2 bis 4 ist und m mindestens 1 ist.

Die vorliegende Erfindung hat den Vorteil, daß mit diesen Katalysatorkomponenten, Katalysatorsysteme mit einer hohen Polymerisationsaktivität erhalten werden. Die Polymerisationsaktivität der erfindungsgemäßen Katalysatoren wird in Masse des produzierten Polymers, bezogen auf die Stoffmenge der Verbindung der 4. Gruppe des Periodensystems und bezogen auf die Polymerisationszeit berechnet. Der besondere Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt darin, daß mit Katalysatorsystemen mit hoher Polymerisationsaktivität, Polymere mit hohen Schmelzpunkten erhalten werden. Die Erhöhung der Polymerisationsaktivität bei bisher bekannten Katalysatorsystemen, war bisher mit dem Nachteil behaftet, daß die Schmelzpunkte der erhaltenen Polymere stets abnahmen. Durch die hohe Polymerisationsaktivität der Katalysatorsysteme, kann eine Polymerisation mit geringeren Mengen an Katalysatorsystemen mit sehr guten Ergebnissen durchgeführt werden. Dadurch wird das Polymerisationsverfahren sehr wirtschaftlich und umweltfreundlich.

B bevorzugt sind erfindungsgemäße Katalysator n, die inen Cyclopentadienyling als Ligand und 3 Fluoratome direkt am Metallatom M¹ gebunden aufweisen.

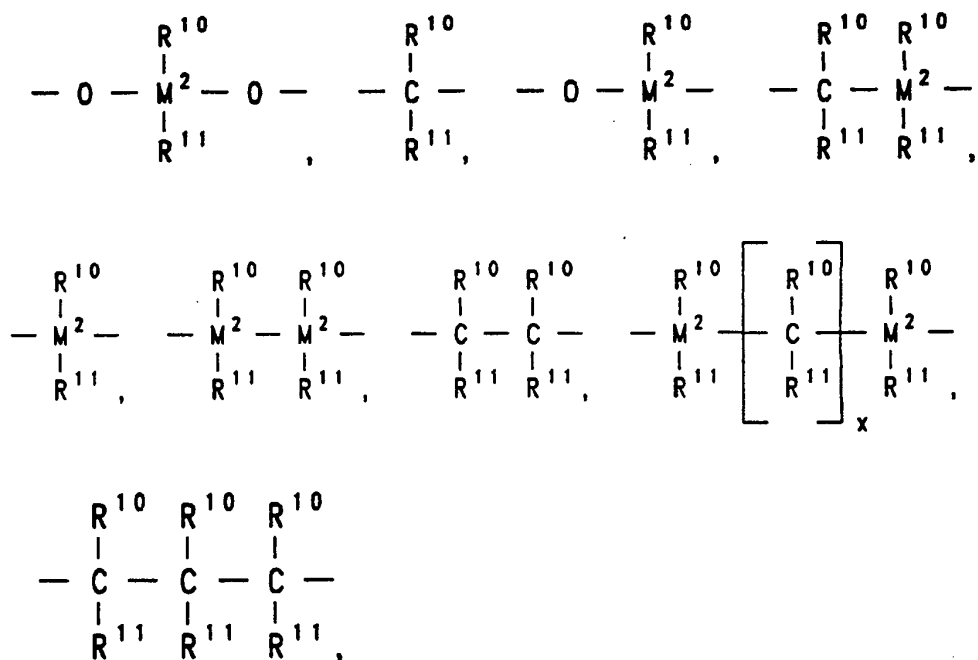
Katalysatorsysteme mit diesen Katalysatorkomponenten zeigen eine gute Polymerisationsaktivität.

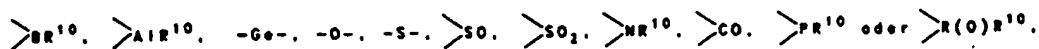
Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Katalysatoren, die einen fünffach methylierten Cyclopentadienyling als Ligand und 3 Fluoratome am Metallatom M¹ aufweisen. Katalysatorsysteme mit diesen Katalysatorkomponenten zeigen eine sehr gute Polymerisationsaktivität.

Besonders bevorzugt ist Titan als Übergangsmetallatom. Mit Titan als Übergangsmetall werden überwiegend gute Polymerisationsaktivitäten erreicht.

Erfindungsgemäß ist eine Katalysatorkomponente vorgesehen, enthaltend mindestens eine Verbrückung R⁹ zwischen mindestens zwei Resten R^a.

R⁹ ist bevorzugt





wobei R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe ist, wie eine C_1 - C_{20} -Alkyl-, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkyl-, eine C_1 - C_{10} -Alkoxy-, eine C_6 - C_{14} -Aryl-, eine C_6 - C_{10} -Fluoraryl-, eine C_6 - C_{10} -Aryloxy-, eine C_2 - C_{10} -Alkenyl-, eine C_7 - C_{40} -Arylalkyl-, eine C_7 - C_{40} -Alkylaryl-, oder eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe oder R^{10} und R^{11} jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden und x eine ganze Zahl von Null bis 18 ist, M^2 Silizium, Germanium oder Zinn ist. R^9 kann auch zwei Einheiten der Formel (I) miteinander verknüpfen.

Die folgenden Beispiele sollen die in der allgemeinen Formel I beschriebenen Organometallfluoride näher erläutern, erheben aber keinen Anspruch auf Vollständigkeit:

Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdifluorid

Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdifluorid

Ethylenbis(2-methylindenyl)zirkoniumdifluorid

Ethylenbis(2,4-dimethylindenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethylindenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropylindenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-methylindenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-methylindenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl- α -acenaphth-1-indenyl)zirkoniumdifluorid
Phenylmethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdifluorid
Phenylmethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdifluorid
Ethylenbis(2-methyl-4,5-benzoidenyl)zirkoniumdifluorid
Ethylenbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdifluorid
Ethylenbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdifluorid
Ethylenbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdifluorid
Ethylenbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkoniumdifluorid
Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdifluorid
Ethylenbis(2-methyl-4-ethylindenyl)zirkoniumdifluorid
Ethylenbis(2-methyl-4-isopropylindenyl)zirkoniumdifluorid
Ethylenbis(2-methyl-4-methylindenyl)zirkoniumdifluorid
Ethylenbis(2-ethyl-4-methylindenyl)zirkoniumdifluorid
Ethylenbis(2-methyl- α -acenaphth-1-indenyl)zirkoniumdifluorid
Bis(2-methyl-4,5-benzoidenyl)zirkoniumdifluorid
Bis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdifluorid
Bis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdifluorid
Bis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdifluorid
Bis(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkoniumdifluorid
Bis(indenyl)zirkoniumdifluorid
Bis(2-methyl-4-ethylindenyl)zirkoniumdifluorid
Bis(2-methyl-4-isopropylindenyl)zirkoniumdifluorid
Bis(2-methyl-4-methylindenyl)zirkoniumdifluorid
Bis(2-ethyl-4-methylindenyl)zirkoniumdifluorid
Bis(2-methyl- α -acenaphth-1-indenyl)zirkoniumdifluorid
Bis(n-Butyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid
Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid
Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid
Cyclopentadienylzirkoniumtrifluorid
Pentamethylcyclopentadienylzirkoniumtrifluorid
(2-Methyl-4,5-benzoidenyl)zirkoniumtrifluorid

(2-Methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumtrifluorid
(2-Methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumtrifluorid.
(2-Ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumtrifluorid
(2-Methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkoniumtrifluorid
Indenylzirkoniumtrifluorid
(2-Methyl-4-ethylindenyl)zirkoniumtrifluorid
(2-Methyl-4-isopropylindenyl)zirkoniumtrifluorid
(2-Methyl-4-methylindenyl)zirkoniumtrifluorid
(2-Ethyl-4-methylindenyl)zirkoniumtrifluorid
(2-Methyl- α -acenaphth-1-indenyl)zirkoniumtrifluorid
(n-Butyl-cyclopentadienyl)zirkoniumtrifluorid
Isopropyliden(9-fluorenyl)cyclopentadienylzirkoniumdifluorid
Diphenylmethylen(9-fluorenyl)cyclopentadienylzirkoniumdifluorid
Phenylmethylen(9-fluorenyl)cyclopentadienylzirkoniumdifluorid
Dimethylsilandiyl(9-fluorenyl)cyclopentadienylzirkoniumdifluorid
Isopropyliden(9-fluorenyl)(3-methyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid
Diphenylmethylen(9-fluorenyl)(3-methyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid
Phenylmethylen(9-fluorenyl)(3-methyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid
Dimethylsilandiyl(9-fluorenyl)(3-methyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid
Isopropyliden(9-fluorenyl)(3-isopropyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid
Diphenylmethylen(9-fluorenyl)(3-isopropyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid
Phenylmethylen(9-fluorenyl)(3-isopropyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid
Dimethylsilandiyl(9-fluorenyl)(3-isopropyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid
Isopropyliden(2,7-ditert.-butyl-9-fluorenyl)cyclopentadienylzirkoniumdifluorid
Diphenylmethylen(2,7-ditert.-butyl-9-fluorenyl)cyclopentadienylzirkoniumdifluorid
Phenylmethylen(2,7-ditert.-butyl-9-fluorenyl)cyclopentadienylzirkoniumdifluorid
Dimethylsilandiyl(2,7-ditert.-butyl-9-fluorenyl)cyclopentadienylzirkoniumdifluorid
Ethylenbis(indenyl)titandifluorid

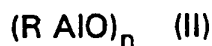
Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)titandifluorid
Ethylenbis(2-methylindenyl)titandifluorid
Dimethylsilandiylbis(indenyl)titandifluorid
Bis(indenyl)titandifluorid
Bis(cyclopentadienyl)titandifluorid
Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titandifluorid
Cyclopentadienyltitantrifluorid
Pentamethylcyclopentadienyltitantrifluorid
Indenyltitantrifluorid
(n-Butyl-cyclopentadienyl)titantrifluorid
Isopropyliden(9-fluorenyl)cyclopentadienyltitandifluorid
Ethylenbis(indenyl)hafniumdifluorid
Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)hafniumdifluorid
Ethylenbis(2-methylindenyl)hafniumdifluorid
Dimethylsilandiylbis(indenyl)hafniumdifluorid
Bis(indenyl)hafniumdifluorid
Bis(cyclopentadienyl)hafniumdifluorid
Bis(pentamethylcyclopentadienyl)hafniumdifluorid
Cyclopentadienylhafniumtrifluorid
Pentamethylcyclopentadienylhafniumtrifluorid
Indenylhafniumtrifluorid
(n-Butyl-cyclopentadienyl)hafniumtrifluorid
Isopropyliden(9-fluorenyl)cyclopentadienylhafniumdifluorid
Bis(cyclopentadienyl)titanfluorid)
Bis(Methylcyclopentadienyl-titanfluorid)
Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titanfluorid
 $[(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)\text{Ti}(\text{F})\text{Nt-Bu}]_2$

Die als Ausgangsverbindung benötigten Organometallhalogenide sind kommerziell erhältlich oder können nach literaturbekannten Verfahren hergestellt werden. Die als Ausgangsstoff benötigten Zinnfluoride können nach

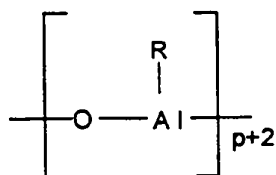
literaturbekannten Methoden hergestellt werden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. (1918), Bd. 51, 1447).

Erfindungsgemäß ist ein Katalysatorsystem vorgesehen, enthaltend mindestens eine Katalysatorkomponente und mindestens eine organische Bor- und/oder mindestens eine organische Aluminium- und/oder mindestens eine organische Zinnverbindung als Cokatalysator. Das Katalysatorsystem ist erhältlich durch Inkontaktbringen mindestens einer Katalysatorkomponente mit mindestens einer organischen Bor- und/oder mindestens einer organischen Aluminium- und/oder mindestens einer organischen Zinnverbindung. Es entsteht insbesondere als Reaktionsprodukt mindestens einer Katalysatorkomponente und mindestens einer organischen Bor- und/oder organischen Aluminium- und/oder organischen Zinnverbindungen sowie Reaktionsprodukten dieser Verbindungen mit Kondensationsmitteln, wie Wasser. Mit diesen Katalysatorsystemen werden sehr gute Polymerisationsaktivitäten erhalten. Die Cokatalysatorkomponente, die erfindungsgemäß im Katalysatorsystem enthalten sein kann, enthält mindestens eine Verbindung vom Typ eines Aluminoxans oder einer Lewis-Säure oder einer ionischen Verbindung, die durch Reaktion mit einer Katalysatorkomponente in eine kationische Verbindung überführt wird.

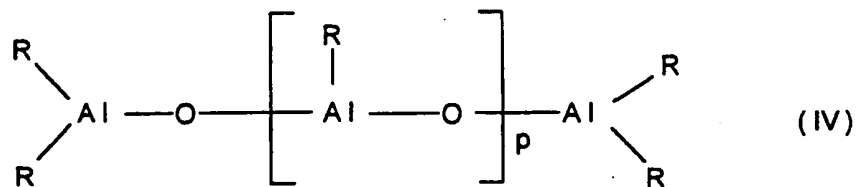
Als Aluminoxan wird bevorzugt eine Verbindung der allgemeinen Formel II



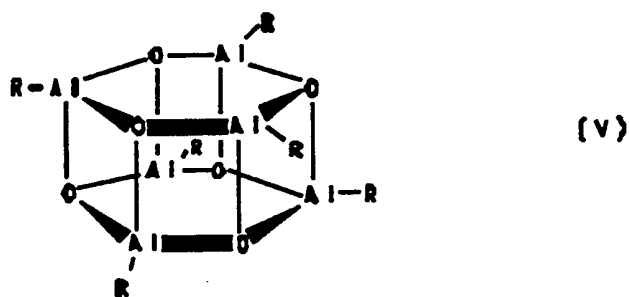
verwendet. Aluminoxane können z.B. cyclisch wie in Formel III



oder linear wie in Formel IV



oder vom Cluster-Typ wie in Formel V sein, wie sie in neuerer Literatur beschrieben werden; vgl. JACS 117 (1995), 6465-74, Organometallics 13 (1994), 2957-2969.



Die Reste R in den Formeln (II), (III), (IV) und (V) können gleich oder verschieden sein und eine C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffgruppe wie eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₆-C₁₈-Arylgruppe, Benzyl oder Wasserstoff bedeuten, und p eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 10 bis 35 bedeuten.

Bevorzugt sind die organischen Reste gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl, n-Butyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt ist Methyl. Sind die organischen Reste unterschiedlich, so sind sie bevorzugt Methyl und Wasserstoff, Methyl und Isobutyl oder Methyl und n-Butyl, wobei Wasserstoff bzw. Isobutyl oder n-Butyl enthalten sind. Als Lewis-Säure werden bevorzugt mindestens eine bor- oder aluminiumorganische Verbindung eingesetzt, die C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltige Gruppen enthalten, wie verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Halogenalkylgruppen.

Erfindungsgemäß ist ein Katalysatorsystem vorgesehen, das zusätzlich einen Träger enthalten kann. Die Trägerkomponente des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems ist bevorzugt mindestens ein anorganisches Oxid, wie SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , CaO , ZnO , ThO_2 , Carbonate, wie Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , Sulfate, wie Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, BaSO_4 , Nitrate, wie KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ sowie Oxide, wie Na_2O , K_2O und Li_2O . Als Träger sind insbesondere Silica und/oder Alumina und/oder Polymerträger vorgesehen. Erfindungsgemäß sind Polymere und/oder Copolymere, erhältlich durch Polymerisation mit einem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem vorgesehen. Polymere und/oder Copolymere von 1-Alkenen und Vinylaromaten, erhältlich durch Polymerisation mit einem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem sind besonders vorgesehen. Syndiotaktische Polymere, erhältlich durch Polymerisation mit einem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem sind ganz besonders vorgesehen. Syndiotaktisches Polystyrol, erhältlich durch Polymerisation mit einem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem ist am meisten bevorzugt.

Zur Polymerisation von bevorzugt vinylaromatischen Monomeren werden erfindungsgemäß fluorhaltige Übergangsmetallverbindungen als Katalysatorkomponente, organische Bor- und/oder organische Aluminium und/oder organische Zinnverbindungen und Reaktionsprodukte derselben mit Kondensationsmitteln, wie Wasser, als Cokatalysatorkomponente sowie vinylaromatisches Monomer in beliebiger Reihenfolge eingesetzt. Es können ein oder mehrere Träger verwendet werden. Es können eines oder mehrere Lösungsmittel in beliebiger Reihenfolge dazu gegeben werden. Das Eingeben der Komponenten und die Reaktion erfolgt drucklos oder unter vermindertem oder erhöhten Druck in der Atmosphäre eines Inertgases, wie z. B. Stickstoff, Argon oder einem Gemisch dieser. Die Reaktion wird bevorzugt im Temperaturbereich von 10 bis 70 °C durchgeführt. Die Bestandteile des Katalysatorsystems werden in beliebigem molaren Verhältnis zueinander eingesetzt. Bevorzugt ist ein Verhältnis von Aluminium zu Titan von 100 bis 1000.

Erfindungsgemäß ist die Verwendung eines Katalysatorsystems zur Herstellung eines Polymers und/oder Copolymers, besonders zur Polymerisation und/oder Copolymerisation von 1-Alkenen und Vinylaromaten, ganz besonders zur Polymerisation von Styrol vorgesehen.

Die Erfindung wird anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele

Beispiel 1

Ein auf 50 °C temperierter 100 ml Glasreaktor wurde unter Rühren im Argongegenstrom nacheinander mit 14,1 ml Toluol, 5 ml einer toluolischen Methylaluminoxanlösung ($7,5 \cdot 10^{-4}$ mol/5ml), 20 ml Styrol und 0,9 ml einer toluolischen Lösung von Cyclopentadienyltitantrifluorid ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol/0,9 ml) beschickt. Die Zugabe der Titanverbindung wurde als Startpunkt der Polymerisation genommen. Nach 10 Minuten wurden etwa 50 ml eines Gemisches von Salzsäure und Ethanol hinzugegeben. Es wurde weitere 12 Stunden gerührt. Das feste Produkt wurde abfiltriert und mit Ethanol neutral gewaschen. Das Polymer wurde im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Vergleichsbeispiel 1

Das Vergleichsbeispiel 1 wurde entsprechend dem Beispiel 1 durchgeführt, wobei als Katalysator CpTiCl_3 verwendet wurde.

Beispiel 2

Beispiel 2 wurde entsprechend dem Beispiel 1 durchgeführt, wobei als Katalysator Cp^*TiF_3 verwendet wurde.

Vergleichsbeispiel 2

Das Vergleichsbeispiel 2 wurde entsprechend dem Beispiel 1 durchgeführt, wobei als Katalysator Cp^*TiCl_3 verwendet wurde.

Aus der nachstehend aufgeführten Tabelle 1 gehen die Polymerisationsaktivitäten der im Beispiel 1 und im Vergleichsbeispiel 1 eingesetzten Katalysatoren und die charakteristischen Daten der im Beispiel 1 und im Vergleichsbeispiel 1 erhaltenen Polymere hervor.

Tabelle 1

| | Vergleichsbeispiel 1 | | | | Beispiel 1 | | | |
|--------------------------------|---------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | CpTiCl_3 ^{a)} | | | | CpTiF_3 ^{a)} | | | |
| T (°C) ^{b)} | 10 | 30 | 50 | 70 | 10 | 30 | 50 | 70 |
| t (h) ^{c)} | 0,22 | 0,08 | 0,12 | 0,25 | 0,52 | 0,14 | 0,17 | 0,43 |
| [Ti] ^{j)} | 6,25 $\cdot 10^{-4}$ | 6,25 $\cdot 10^{-4}$ | 6,25 $\cdot 10^{-4}$ | 6,25 $\cdot 10^{-4}$ | 6,25 $\cdot 10^{-5}$ | 6,25 $\cdot 10^{-5}$ | 6,25 $\cdot 10^{-5}$ | 6,25 $\cdot 10^{-5}$ |
| [Al] ^{k)} | 1,88 $\cdot 10^{-1}$ | 1,88 $\cdot 10^{-1}$ | 1,88 $\cdot 10^{-1}$ | 1,88 $\cdot 10^{-1}$ | 1,88 $\cdot 10^{-2}$ | 1,88 $\cdot 10^{-2}$ | 1,88 $\cdot 10^{-2}$ | 1,88 $\cdot 10^{-2}$ |
| Ausbeute (mg) ^{d)} | 600 | 990 | 3390 | 2880 | 330 | 830 | 1270 | 1860 |
| Aktiv. ^{e)} | 110 | 480 | 1200 | 460 | 250 | 2400 | 3100 | 1700 |
| Schmp. (°C) ^{f)} | 260/ 267 | 263 | 258/ 250 | 243/ 250 | 264 | 261/ 267 | 257/ 265 | 247/ 258 |
| M_w ^{g)} | 390 | 230 | 115 | 40 | 867 | 378 | 96 | 35 |
| M_n ^{h)} | 110 | 107 | 44 | 17 | 557 | 162 | 53 | 17 |
| M_w/M_n ⁱ⁾ | 3,56 | 2,15 | 2,60 | 2,47 | 1,56 | 2,34 | 1,82 | 2,09 |

Aus der nachstehenden aufgeführten Tabelle 2 gehen die Polymerisationsaktivitäten der im Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 2

eingesetzten Katalysatoren und die charakteristischen Daten der im Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 2 erhaltenen Polymere hervor.

Tabelle 2

| Vergleichsbeispiel 2 | | | | | Beispiel 2 | | | |
|--|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Cp^*TiCl_3 ^{a)} | | | | | Cp^*TiF_3 ^{a)} | | | |
| T (°C) ^{b)} | 10 | 30 | 50 | 70 | 10 | 30 | 50 | 70 |
| t (h) ^{c)} | 2,80 | 1,03 | 1,00 | 0,77 | 0,52 | 0,35 | 0,22 | 0,23 |
| [Ti] ^{j)} | 6,25 $\cdot 10^{-4}$ | 6,25 $\cdot 10^{-4}$ | 6,25 $\cdot 10^{-4}$ | 6,25 $\cdot 10^{-4}$ | 6,25 $\cdot 10^{-5}$ | 6,25 $\cdot 10^{-5}$ | 6,25 $\cdot 10^{-5}$ | 6,25 $\cdot 10^{-5}$ |
| [Al] ^{k)} | 1,88 $\cdot 10^{-1}$ | 1,88 $\cdot 10^{-1}$ | 1,88 $\cdot 10^{-1}$ | 1,88 $\cdot 10^{-1}$ | 1,88 $\cdot 10^{-2}$ | 1,88 $\cdot 10^{-2}$ | 1,88 $\cdot 10^{-2}$ | 1,88 $\cdot 10^{-2}$ |
| Ausbeute (mg) ^{d)} | 49 | 90 | 385 | 730 | 49 | 240 | 375 | 650 |
| Aktiv. ^{e)} | 0,7 | 3,5 | 15,4 | 38 | 38 | 270 | 690 | 1100 |
| Schmp. (°C) ^{f)} | 276 | 277 | 275 | 274 | 274 | 275 | 275 | 275 |
| M_w ^{g)} | 170 | 189 | 169 | 156 | 966 | 703 | 661 | 511 |
| M_n ^{h)} | 62 | 82 | 47 | 43 | 512 | 353 | 367 | 193 |
| M_w/M_n ⁱ⁾ | 2,75 | 2,31 | 3,63 | 3,61 | 1,89 | 1,99 | 1,80 | 2,64 |

Beispiel 3

Ein auf 30 °C temperierter 200 ml Glasreaktor wurde unter Rühren im Argongegenstrom nacheinander mit 49 ml Toluol, 0,58 g (0,01 mol) Methylaluminoxan, 50 ml Styrol und 1 ml einer toluolischen Lösung von Methylcyclopentadienyltitantrifluorid (10^{-5} mol/ml) beschickt. Die Zugabe der Titanverbindung wurde als Startpunkt der Polymerisation genommen. Nach 4 Minuten wurden etwa 50 ml eines Gemisches von Salzsäure und Ethanol hinzugegeben. Es wurde weitere 12 Stunden gerührt. Das feste Produkt wurde

abfiltriert und mit Ethanol neutral gewaschen. Das Polymer wurde im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Vergleichsbeispiel 3

Das Vergleichsbeispiel 3 wurde entsprechend dem Beispiel 3 durchgeführt, wobei als Katalysator Methylcyclopentadienyltitantrichlorid verwendet wurde.

Aus der nachstehenden aufgeführten Tabelle 3 gehen die Polymerisationsaktivitäten der im Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 3 eingesetzten Katalysatoren und die charakteristischen Daten der im Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 3 erhaltenen Polymere hervor.

Tabelle 3

| | Vergleichsbeispiel 3 | Beispiel 3 |
|-----------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| | MeCpTiCl_3 ^{a)} | MeCpTiF_3 ^{a)} |
| T (°C) ^{b)} | 30 | 30 |
| t (min) ^{c)} | 60 | 4 |
| [Ti] ^{j)} | $5 \cdot 10^{-5}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ |
| [Al] ^{k)} | 0,05 | 0,05 |
| Ausbeute (mg) ^{d)} | 494 | 482 |
| Aktiv. ^{e)} | 99 | 1160 |
| Schmp. (°C) ^{f)} | 257 | 256 |
| M_w ^{g)} | 261 | 304 |
| M_n ^{h)} | 125 | 134 |
| M_w/M_n ⁱ⁾ | 2,09 | 2,27 |

Beispiel 4 und Vergleichsbeispiel 4

Beispiel 4 wurde entsprechend dem Beispiel 3 durchgeführt, wobei als Katalysator $\text{EtMe}_4\text{CpTiF}_3$ verwendet wurde. Das Vergleichsbeispiel 4 wurde entsprechend dem Beispiel 3 durchgeführt, wobei als Katalysator $\text{EtMe}_4\text{CpTiCl}_3$ verwendet wurde.

Aus der nachstehenden aufgeführten Tabelle 4 gehen die Polymerisationsaktivitäten der im Beispiel 4 und Vergleichsbeispiel 4 eingesetzten Katalysatoren und die charakteristischen Daten der im Beispiel 4 und Vergleichsbeispiel 4 erhaltenen Polymere hervor.

Tabelle 4

| | Vergleichsbeispiel 4 | Beispiel 4 |
|-----------------------------|--|---|
| | $\text{EtMe}_4\text{CpTiCl}_3$ ^{a)} | $\text{EtMe}_4\text{CpTiF}_3$ ^{a)} |
| T (°C) ^{b)} | 30 | 30 |
| t (min) ^{c)} | 120 | 10 |
| [Ti] ^{j)} | $5 \cdot 10^{-5}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ |
| [Al] ^{k)} | 0,05 | 0,05 |
| Ausbeute (mg) ^{d)} | 110 | 140 |
| Aktiv. ^{e)} | 11 | 167 |
| Schmp. (°C) ^{f)} | 277 | 270 |
| M_w ^{g)} | 193 | 768 |
| M_n ^{h)} | 94 | 395 |
| M_w/M_n ⁱ⁾ | 2,06 | 1,94 |

Beispiel 5 und Vergleichsbeispiel 5

Beispiel 5 wurde entsprechend dem Beispiel 3 durchgeführt, wobei als Katalysator $\text{PrMe}_4\text{CpTiF}_3$ verwendet wurde. Das Vergleichsbeispiel 5 wurde entsprechend dem Beispiel 3 durchgeführt, wobei als Katalysator $\text{PrMe}_4\text{CpTiCl}_3$ verwendet wurde.

Aus der nachstehenden aufgeführten Tabelle 5 gehen die Polymerisationsaktivitäten der im Beispiel 5 und Vergleichsbeispiel 5 eingesetzten Katalysatoren und die charakteristischen Daten der im Beispiel 5 und Vergleichsbeispiel 5 erhaltenen Polymere hervor.

Tabelle 5

| | Vergleichsbeispiel 5 | Beispiel 5 |
|-----------------------------|--|---|
| | $\text{PrMe}_4\text{CpTiCl}_3$ ^{a)} | $\text{PrMe}_4\text{CpTiF}_3$ ^{a)} |
| T (°C) ^{b)} | 30 | 30 |
| t (min) ^{c)} | 120 | 10 |
| [Ti] ^{j)} | $5 \cdot 10^{-5}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ |
| [Al] ^{k)} | 0,05 | 0,05 |
| Ausbeute (mg) ^{d)} | 103 | 140 |
| Aktiv. ^{e)} | 10 | 167 |
| Schmp. (°C) ^{f)} | 275 | 271 |
| M_w ^{g)} | 153 | 636 |
| M_n ^{h)} | 75 | 304 |
| M_w/M_n ⁱ⁾ | 2,05 | 2,09 |

Beispiel 6 und Vergleichsbeispiel 6

Beispiel 6 wurde entsprechend dem Beispiel 3 durchgeführt, wobei als Katalysator $\text{BuMe}_4\text{CpTiF}_3$ verwendet wurde. Das Vergleichsbeispiel 6 wurde entsprechend dem Beispiel 3 durchgeführt, wobei als Katalysator $\text{BuMe}_4\text{CpTiCl}_3$ verwendet wurde.

Aus der nachstehenden aufgeführten Tabelle 6 gehen die Polymerisationsaktivitäten der im Beispiel 6 und Vergleichsbeispiel 6 eingesetzten Katalysatoren und die charakteristischen Daten der im Beispiel 6 und Vergleichsbeispiel 6 erhaltenen Polymere hervor.

Tabelle 6

| | Vergleichsbeispiel 6 | Beispiel 6 |
|-----------------------------|--|---|
| | $\text{BuMe}_4\text{CpTiCl}_3$ ^{a)} | $\text{BuMe}_4\text{CpTiF}_3$ ^{a)} |
| T (°C) ^{b)} | 30 | 30 |
| t (min) ^{c)} | 120 | 10 |
| [Ti] ^{j)} | $5 \cdot 10^{-5}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ |
| [Al] ^{k)} | 0,05 | 0,05 |
| Ausbeute (mg) ^{d)} | 121 | 154 |
| Aktiv. ^{e)} | 12 | 185 |
| Schmp. (°C) ^{f)} | 276 | 273 |
| M_w ^{g)} | 201 | 683 |
| M_n ^{h)} | 93 | 309 |
| M_w/M_n ⁱ⁾ | 2,16 | 2,21 |

Beispiele 7, 8 und 9

Beispiele 7, 8 und 9 wurden entsprechend dem Beispiel 3 durchgeführt, wobei als Katalysatoren Cp^*TiF_2 , $\text{Cp}^*\text{TiF}_2(\text{OCOC}_6\text{F}_5)$ und $\text{Cp}^*\text{TiF}_2(\text{OCOCF}_3)$ verwendet wurden.

Aus der nachstehenden aufgeführten Tabelle 7 gehen die Polymerisationsaktivitäten der in Beispielen 7, 8 und 9 eingesetzten Katalysatoren und die charakteristischen Daten der erhaltenen Polymere hervor.

Tabelle 7

| | Beispiel 7 | Beispiel 8 | Beispiel 9 |
|-----------------------------|---|--|---|
| | Cp^*TiF_2 ^{a)} | $\text{Cp}^*\text{TiF}_2(\text{OCOC}_6\text{F}_5)$ ^{a)} | $\text{Cp}^*\text{TiF}_2(\text{OCOCF}_3)$ ^{a)} |
| T (°C) ^{b)} | 30 | 30 | 30 |
| t (min) ^{c)} | 60 | 8 | 10 |
| [Ti] ^{j)} | $5 \cdot 10^{-5}$ | 10^{-4} | 10^{-4} |
| [Al] ^{k)} | 0,0 | 0,1 | 0,1 |
| Ausbeute (mg) ^{d)} | 174 | 678 | 381 |
| Aktiv. ^{e)} | 35 | 510 | 229 |
| Schmp. (°C) ^{f)} | 270 | 269 | 269 |
| M_w ^{g)} | 612 | 543 | 558 |
| M_n ^{h)} | 250 | 249 | 261 |
| M_w/M_n ⁱ⁾ | 2,45 | 2,18 | 2,14 |

^{a)} Cp = Cyclopentadienyl, Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl, Me = methyl, Et = ethyl, Pr = propyl und Bu = butyl

^{b)} Polymerisationstemperatur

- c) Polymerisationszeit
- d) Ausbeute an syndiotaktischem Polystyrol
- e) Polymerisationsaktivität des Katalysatorsystems in Ausbeute syndiotaktischen Polystyrols (sPS) in kg bezogen auf die Stoffmenge der Titanverbindung in mol und bezogen auf die Polymerisationszeit in h:
(kg sPS/mol Ti · h)
- f) Schmelzpunkt(e) des Polystyrols aus der 2. Aufheizkurve des DSC
(differential scanning calorimetry)
- g) Massenmittel der Molekularmasse des Polystyrols, dividiert durch 1000,
bestimmt durch GPC (gel permeation chromatography)
- h) Zahlenmittel der Molekularmasse des Polystyrols, dividiert durch 1000,
bestimmt durch GPC (gel permeation chromatography)
- i) Polydispersität des Polystyrols, bestimmt durch GPC (gel permeation chromatography)
- j) Konzentration der Titanverbindung in mol/l
- k) Konzentration an Methylaluminoxan in mol/l

Patentansprüche

1. Katalysatorkomponente für die Polymerisation von Olefinen, enthaltend mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I):



worin

M^1 = Ti, Zr oder Hf ist,

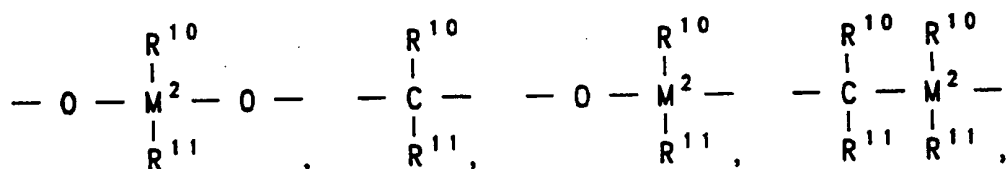
R^a = C_5 (R^1, R^2, R^3, R^4, R^5) oder C_6 ($R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$) ist, wobei R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 und R^6 gleich oder verschieden und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{20} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{20} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Aryloxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe, eine Silyl-, eine Germylgruppe bedeuten oder benachbarte Reste R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 und R^6 mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden,

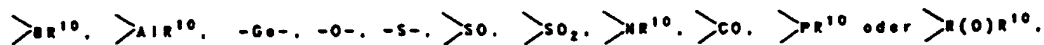
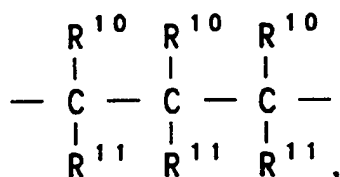
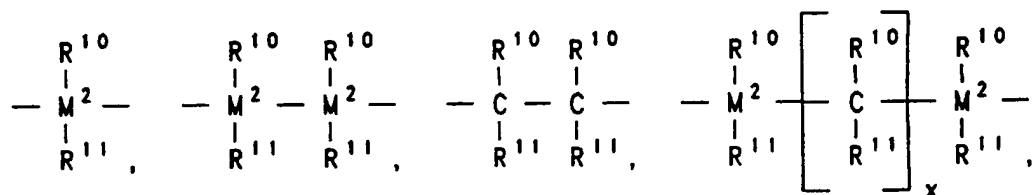
R^b = ein Fluoratom wenn $m = 1$ ist, mindestens ein Fluoratom wenn $m > 1$ ist und sein kann gleich oder verschieden mindestens ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{20} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{20} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Aryloxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe, oder eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe eine OH-Gruppe, eine NR^7_2 - oder SR^8 -Gruppe, wobei R^7 und R^8 eine C_1 - C_{20} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{20} -

Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine Silylgruppe, eine Germylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,
 eine -OC(O)F, eine -OC(O)CR^c₃, eine -OC(O)C₅R^d₄ oder eine -OC(O)C₆R^e₅ Gruppe ist, wobei
 R^c, R^d und R^e mindestens ein Fluoratom bedeuten und R^c, R^d und R^e sein können gleich oder verschieden
 mindestens ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₂₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₂₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe eine OH-Gruppe, eine NR⁷₂- oder SR⁸-Gruppe, eine Silylgruppe, eine Germylgruppe oder ein Halogenatom,

m und n ganze Zahlen sind, m + n = 2 bis 4 ist und m mindestens 1 ist.

2. Katalysatorkomponente nach Anspruch 1, enthaltend mindestens eine Verbrückung R⁹ zwischen mindestens zwei Resten R^a, R⁹ ist bevorzugt





wobei R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe ist wie eine C_1 - C_{20} -Alkyl-, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkyl-, eine C_1 - C_{10} -Alkoxy-, eine C_6 - C_{14} -Aryl-, eine C_6 - C_{10} -Fluoraryl-, eine C_6 - C_{10} -Aryloxy-, eine C_2 - C_{10} -Alkenyl-, eine C_7 - C_{40} -Arylalkyl-, eine C_7 - C_{40} -Alkylaryl-, oder eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe oder R^{10} und R^{11} jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden und x eine ganze Zahl von Null bis 18 ist, M^2 Silizium, Germanium oder Zinn ist, R^9 kann auch zwei Einheiten der Formel (I) miteinander verknüpfen.

3. Katalysatorsystem enthaltend mindestens eine Katalysatorkomponente und mindestens eine organische Bor- und/oder mindestens eine organische Aluminium- und/oder mindestens eine organische Zinnverbindung.

4. Katalysatorsystem nach Anspruch 3, erhältlich durch Inkontaktbringen mindestens einer Katalysatorkomponente mit mindestens einer organischen Bor- und/oder mindestens einer organische Aluminium- und/oder mindestens einer organische Zinnverbindung.
5. Katalysatorsystem nach Anspruch 3 oder 4, enthaltend mindestens einen anorganischen und/oder organischen Träger.
6. Polymer und/oder Copolymer, erhältlich durch Polymerisation mit einem Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 3 bis 5.
7. Polymer und/oder Copolymer von 1-Alkenen und Vinylaromaten, erhältlich durch Polymerisation mit einem Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 3 bis 5.
8. Syndiotaktisches Polymer, erhältlich durch Polymerisation mit einem Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 3 bis 5.
9. Syndiotaktisches Polystyrol, erhältlich durch Polymerisation mit einem Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 3 bis 5.
10. Verfahren zur Polymerisation und/oder Copolymerisation mit einem Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 3 bis 5.
11. Verfahren nach Anspruch 10 zur Polymerisation und/oder Copolymerisation von 1-Alkenen und Vinylaromaten.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11 zur Polymerisation von Styrol zu syndiotaktischem Polystyrol.

13. Verwendung eines Katalysatorsystems zur Herstellung eines Polymers und/oder Copolymers, besonders zur Polymerisation und/oder Copolymerisation von 1-Alkenen und Vinylaromaten, ganz besonders zur Polymerisation von Styrol.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/03563

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F4/642 C08F12/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | DE,A,43 32 009 (HOECHST AG) 30 March 1995 cited in the application see the whole document | 1-8,10, 13 |
| X | EP,A,0 200 351 (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 5 November 1986 see claims and page 10, lines 1 and 14 | 1-8,10, 13 |
| X | --- EP,A,0 283 739 (CHISSO CORP ;INST PHYSICAL & CHEM RES (JP)) 28 September 1988 see claims and page 7, lines 14-15 | 1-8,10, 13 |
| P,X | EP,A,0 705 849 (IDEMITSU KOSAN CO) 10 April 1996 see claims and page 3, lines 47-48 and 50 --- -/-- | 1-8,10, 13 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- '&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 November 1996

Date of mailing of the international search report

12.12.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Mergoni, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat 1 Application No
PCT/EP 96/03563

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | EP,A,0 210 615 (IDEMITSU KOSAN CO) 4 February 1987 cited in the application see claims | 8,9 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/03563

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| DE-A-4332009 | 30-03-95 | NONE | |
| EP-A-0200351 | 05-11-86 | JP-B- 2500262 | 29-05-96 |
| | | JP-A- 61221207 | 01-10-86 |
| | | JP-B- 6000821 | 05-01-94 |
| | | JP-A- 62121710 | 03-06-87 |
| | | CA-A- 1263498 | 28-11-89 |
| | | US-A- 4704491 | 03-11-87 |
| EP-A-0283739 | 28-09-88 | JP-B- 6062642 | 17-08-94 |
| | | JP-A- 63222177 | 16-09-88 |
| | | JP-B- 6062643 | 17-08-94 |
| | | JP-A- 63222178 | 16-09-88 |
| | | JP-B- 6062644 | 17-08-94 |
| | | JP-A- 63222179 | 16-09-88 |
| | | JP-B- 7094500 | 11-10-95 |
| | | JP-A- 63234005 | 29-09-88 |
| | | JP-B- 7103185 | 08-11-95 |
| | | JP-A- 63235309 | 30-09-88 |
| | | DE-D- 3853692 | 08-06-95 |
| | | DE-T- 3853692 | 19-10-95 |
| | | US-A- 4874880 | 17-10-89 |
| EP-A-0705849 | 10-04-96 | CA-A- 2164968 | 22-12-94 |
| | | WO-A- 9429356 | 22-12-94 |
| EP-A-0210615 | 04-02-87 | CA-A- 1276748 | 20-11-90 |
| | | US-A- 5502133 | 26-03-96 |
| | | US-A- 5189125 | 23-02-93 |
| | | JP-C- 1726902 | 19-01-93 |
| | | JP-B- 3007685 | 04-02-91 |
| | | JP-A- 62104818 | 15-05-87 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/EP 96/03563

| | | |
|---|---|--|
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C08F4/642 C08F12/08 | | |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK | | |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE | | |
| Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C08F | | |
| Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen | | |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) | | |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | DE,A,43 32 009 (HOECHST AG) 30.März 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument --- | 1-8,10, 13 |
| X | EP,A,0 200 351 (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 5.November 1986 siehe Ansprüche und Seite 10, Zeilen 1 und 14 --- | 1-8,10, 13 |
| X | EP,A,0 283 739 (CHISSO CORP ;INST PHYSICAL & CHEM RES (JP)) 28.September 1988 siehe Ansprüche und Seite 7, Zeilen 14-15 --- | 1-8,10, 13 |
| P,X | EP,A,0 705 849 (IDEMITSU KOSAN CO) 10.April 1996 siehe Ansprüche und Seite 3, Zeilen 47-48 und 50 --- | 1-8,10, 13 |
| -/-- | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie | | |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nabeliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts |
| 19.November 1996 | | 12.12.96 |
| Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016 | | Bevollmächtigter Bediensteter Mergoni, M |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/03563

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|--|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | <p>EP,A,0 210 615 (IDEMITSU KOSAN CO) 4.Februar 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche, -----</p> | 8,9 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Interne des Aktenzeichens
PCT/EP 96/03563

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE-A-4332009 | 30-03-95 | KEINE | |
| EP-A-0200351 | 05-11-86 | JP-B- 2500262 | 29-05-96 |
| | | JP-A- 61221207 | 01-10-86 |
| | | JP-B- 6000821 | 05-01-94 |
| | | JP-A- 62121710 | 03-06-87 |
| | | CA-A- 1263498 | 28-11-89 |
| | | US-A- 4704491 | 03-11-87 |
| EP-A-0283739 | 28-09-88 | JP-B- 6062642 | 17-08-94 |
| | | JP-A- 63222177 | 16-09-88 |
| | | JP-B- 6062643 | 17-08-94 |
| | | JP-A- 63222178 | 16-09-88 |
| | | JP-B- 6062644 | 17-08-94 |
| | | JP-A- 63222179 | 16-09-88 |
| | | JP-B- 7094500 | 11-10-95 |
| | | JP-A- 63234005 | 29-09-88 |
| | | JP-B- 7103185 | 08-11-95 |
| | | JP-A- 63235309 | 30-09-88 |
| | | DE-D- 3853692 | 08-06-95 |
| | | DE-T- 3853692 | 19-10-95 |
| | | US-A- 4874880 | 17-10-89 |
| EP-A-0705849 | 10-04-96 | CA-A- 2164968 | 22-12-94 |
| | | WO-A- 9429356 | 22-12-94 |
| EP-A-0210615 | 04-02-87 | CA-A- 1276748 | 20-11-90 |
| | | US-A- 5502133 | 26-03-96 |
| | | US-A- 5189125 | 23-02-93 |
| | | JP-C- 1726902 | 19-01-93 |
| | | JP-B- 3007685 | 04-02-91 |
| | | JP-A- 62104818 | 15-05-87 |

MicroPatent® Family Lookup

| Stage 1 Patent Family - "Complex" | | Priorities and Applications | |
|--|-------------|------------------------------------|-------------|
| CC DocNum | KD PubDate | CC AppNum | KD AppDate |
| <input type="checkbox"/> EP 857179 | A1 19980812 | DE 19530406 | A 19950818 |
| | | EP 96928453 | A 19960813 |
| | | WO 9603563 | W 19960813 |
| <input type="checkbox"/> US 2002143125 | AA 20021003 | DE 19530406 | A 19950818 |
| | | US 33606 | A 20020102 |
| | | US 33606 | A 20020102 |
| | | US 68736 | A3 19990503 |
| <input type="checkbox"/> WO 9707141 | A1 19970227 | DE 19530406 | A 19950818 |
| | | WO 9603563 | A 19960813 |
| 3 Publications found. | | | |
| Add Selected Documents to Order | | Display the Extended Patent Family | |



US 20020143125A1

(19) **United States**(12) **Patent Application Publication** (10) **Pub. No.: US 2002/0143125 A1****Kaminsky et al.**(43) **Pub. Date:****Oct. 3, 2002**(54) **CATALYST COMPONENT AND CATALYST SYSTEM HAVING A HIGH POLYMERIZATION ACTIVITY FOR PREPARING POLYMERS**(76) **Inventors:** **Walter Kaminsky**, Pinneberg (DE); **Stephan Lenk**, Hamburg (DE); **Volker Scholz**, Hamburg (DE); **Herbert Roesky**, Gottingen (DE); **Axel Herzog**, Los Angeles, CA (US)

Correspondence Address:

Herbert B. Kell**KEIL & WEINKAUF****1101 Connecticut Avenue, N.W.**
Washington, DC 20036 (US)(21) **Appl. No.:** **10/033,606**(22) **Filed:** **Jan. 2, 2002****Related U.S. Application Data**

(62) Division of application No. 09/068,736, filed on May 3, 1999.

(30) **Foreign Application Priority Data**

Aug. 18, 1995 (DE)..... 19530406.3

Publication Classification(51) **Int. Cl.⁷** **C08F 4/44**(52) **U.S. Cl.** **526/160; 526/346; 526/943; 502/152**(57) **ABSTRACT**

Catalyst systems having a high polymerization activity comprise at least one catalyst component of the formula (I):



where $M^1 = Ti, Zr$ or Hf , $R^a = C_5$ (R^1, R^2, R^3, R^4, R^5) or C_6 ($R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$), where R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 and R^6 are identical or different and are each a hydrogen atom, a C_1 - C_{20} -alkyl group, a C_1 - C_{10} -alkoxy group, a C_1 - C_{10} -fluoroalkyl group, a C_6 - C_{20} -aryl group, a C_6 - C_{10} -aryloxy group, a C_2 - C_{10} -alkenyl group, a C_6 - C_{10} -fluoroaryl group, a C_7 - C_{40} -arylalkyl group, a C_7 - C_{40} -alkylaryl group, a C_8 - C_{40} -arylalkenyl group, a silyl group or a germyl group or adjacent radicals R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 and R^6 together with the atoms connecting them form a ring system, $R^b = a$ fluorine atom when $m=1$, at least one fluorine atom when $m>1$ and can be identical or different and be at least one hydrogen atom, a C_1 - C_{20} -alkyl group, a C_1 - C_{10} -alkoxy group, a C_1 - C_{10} -fluoroalkyl group, a C_6 - C_{20} -aryl group, a C_6 - C_{10} -aryloxy group, a C_2 - C_{10} -alkenyl group, a C_6 - C_{10} -fluoroaryl group, a C_7 - C_{40} -arylalkyl group, a C_7 - C_{40} -alkylaryl group, a C_8 - C_{40} -arylalkenyl group, an OH group, an NR^7_2 or SR^8_1 group, where R^7 and R^8 are each a C_1 - C_{20} -alkyl group, a C_1 - C_{10} -alkoxy group, a C_1 - C_{10} -fluoroalkyl group, a C_6 - C_{20} -aryl group, a C_6 - C_{10} -aryloxy group, a C_2 - C_{10} -alkenyl group, a C_6 - C_{10} -fluoroaryl group, a C_7 - C_{40} -arylalkyl group, a C_7 - C_{40} -alkylaryl group or a C_8 - C_{40} -arylalkenyl group, a silyl group, a germyl group or a halogen atom, m and n are integers, $m+n=2-4$ and m is at least 1.

CATALYST COMPONENT AND CATALYST SYSTEM HAVING A HIGH POLYMERIZATION ACTIVITY FOR PREPARING POLYMERS

[0001] The present invention relates to catalyst components and catalyst systems having a high polymerization activity for preparing polymers which have a high melting point. The present invention also relates to an economical and environmentally friendly process for preparing polymers having a high melting point.

[0002] DE-A-4332009 discloses a process for preparing organometallic fluorides. Here, organometallic fluorides containing a π system are obtained by reacting a fluorine-free organometallic halide with a tin fluoride of the formula R_3SnF , where R are identical or different and are C_1 - C_{10} -alkyl, C_6 - C_{14} -aryl, C_2 - C_{10} -alkenyl, C_7 - C_{20} -arylalkyl or C_7 - C_{15} -alkylaryl.

[0003] EP-A-210 615 discloses catalysts for the polymerization of styrene and processes for the polymerization of monostyrene to syndiotactic polystyrene.

[0004] It is known from Macromolecules 21 (1988), 3356 that titanium compounds containing a cyclopentadienyl ring have a particularly high polymerization activity. The styrene polymers obtained using these compounds as catalysts have comparatively low melting points.

[0005] It is an object of the present invention to provide a catalyst component and a catalyst system which has a high polymerization activity and gives polymers having high melting points. A further object of the present invention is to provide an economical and environmentally friendly polymerization process.

[0006] We have found that this object is achieved by a catalyst component for the polymerization of olefins, which comprises at least one compound of the formula (I):



[0007] where

[0008] $M^1 = Ti, Zr$ or Hf ,

[0009] $R^a = C_5$ (R^1, R^2, R^3, R^4, R^5) or C_6 ($R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$), where R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 and R^6 are identical or different and are each a hydrogen atom, a C_1 - C_{20} -alkyl group, a C_1 - C_{10} -alkoxy group, a C_1 - C_{10} -fluoroalkyl group, a C_6 - C_{20} -aryl group, a C_6 - C_{10} -aryloxy group, a C_2 - C_{10} -alkenyl group, a C_6 - C_{10} -fluoroaryl group, a C_7 - C_{40} -arylalkyl group, a C_7 - C_{40} -alkylaryl group, a C_8 - C_{40} -arylalkenyl group, a silyl group or a germyl group or adjacent radicals R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 and R^6 together with the atoms connecting them form a ring system,

[0010] $R^b = a$ fluorine atom when $m=1$, at least one fluorine atom when $m>1$ and can be identical or different and can be at least one hydrogen atom, a C_1 - C_{20} -alkyl group, a C_1 - C_{10} -alkoxy group, a C_1 - C_{10} -fluoroalkyl group, a C_6 - C_{20} -aryl group, a C_6 - C_{10} -aryloxy group, a C_2 - C_{10} -alkenyl group, a C_6 - C_{10} -fluoroaryl group, a C_7 - C_{40} -arylalkyl group, a

C_7 - C_{40} -alkylaryl group, a C_8 - C_{40} -arylalkenyl group, an OH group, an NR^7_2 or SR^8_1 group, where R^7 and R^8 are each a C_1 - C_{20} -alkyl group, a C_1 - C_{10} -alkoxy group, a C_1 - C_{10} -fluoroalkyl group, a C_6 - C_{20} -aryl group, a C_6 - C_{10} -aryloxy group, a C_2 - C_{10} -alkenyl group, a C_6 - C_{10} -fluoroaryl group, a C_7 - C_{40} -arylalkyl group, a C_7 - C_{40} -alkylaryl group, a C_8 - C_{40} -arylalkenyl group, a silyl group, a germyl group or a halogen atom, an $-OC(O)F$ group, an $-OC(O)CR^c_3$ group, an $-OC(O)C_3R^d_4$ group or an $-OC(O)C_6R^e_5$ group, where R^c, R^d and R^e are at least one fluorine atom and R^c, R^d and R^e can be identical or different and can be at least one hydrogen atom, a C_1 - C_{20} -alkyl group, a C_1 - C_{10} -alkoxy group, a C_1 - C_{10} -fluoroalkyl group, a C_6 - C_{20} -aryl group, a C_6 - C_{10} -aryloxy group, a C_2 - C_{10} -alkenyl group, a C_6 - C_{10} -fluoroaryl group, a C_7 - C_{40} -arylalkyl group, a C_7 - C_{40} -alkylaryl group, a C_8 - C_{40} -arylalkenyl group, an OH group, an NR^7_2 or SR^8_1 group, a silyl group, a germyl group or a halogen atom,

[0011] m and n are integers, $m+n=2-4$ and m is at least 1.

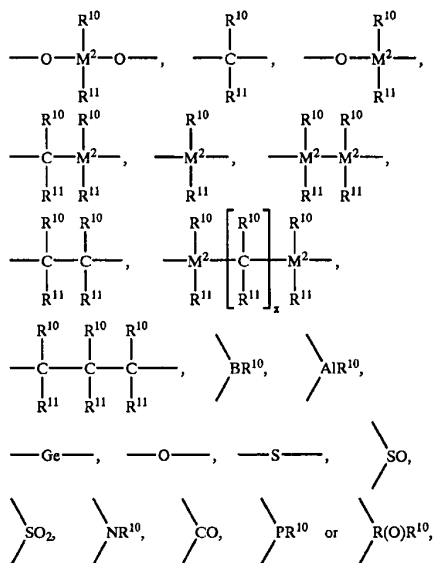
[0012] The present invention has the advantage that these catalyst components give catalyst systems having a high polymerization activity. The polymerization activity of the catalysts of the invention is calculated as the mass of polymer produced, based on the molar amount of the compound of group IV of the Periodic Table and based on the polymerization time. The particular advantage of the present invention is that polymers having high melting points are obtained using catalyst systems having a high polymerization activity. The increase in the polymerization activity in the case of previously known catalyst systems was hitherto associated with the disadvantage that the melting points of the polymers obtained always decreased. The high polymerization activity of the catalyst systems enables a polymerization to be carried out with very good results using smaller amounts of catalyst systems. This makes the polymerization process very economical and environmentally friendly.

[0013] Preference is given to catalysts of the present invention which have a cyclopentadienyl ring as ligand and 3 fluorine atoms bound directly to the metal atom M^1 . Catalyst systems comprising these catalyst components display a good polymerization activity.

[0014] Particular preference is given to catalysts of the present invention which have a pentamethylated cyclopentadienyl ring as ligand and 3 fluorine atoms on the metal atom M^1 . Catalyst systems comprising these catalyst components display a very good polymerization activity.

[0015] Particular preference is given to titanium as transition metal atom. Titanium as transition metal gives predominantly good polymerization activities.

[0016] The present invention provides a catalyst component comprising at least one bridge R^9 between at least two radicals R^a . R^9 is preferably



[0017] where R¹⁰ and R¹¹ are identical or different and are each a hydrogen atom, a halogen atom or a C₁-C₄₀-group such as a C₁-C₂₀-alkyl group, a C₁-C₁₀-fluoroalkyl group, a C₁-C₁₀-alkoxy group, a C₆-C₁₄-aryl group, a C₆-C₁₀-fluoroaryl group, a C₆-C₁₀-aryloxy group, a C₂-C₁₀-alkenyl group, a C₇-C₄₀-aryalkyl group, a C₇-C₄₀-alkaryl group or a C₈-C₄₀-arylalkenyl group or R¹⁰ and R¹¹, in each case together with the atoms connecting them, form one or more rings, and x is an integer from zero to 18, M² is silicon, germanium or tin. R^p can also link two units of the formula (I) to one another.

[0018] The following examples illustrate the organometallic fluorides described by the formula I, but make no claim to completeness:

- [0019] ethylenebis(indenyl)zirconium difluoride
- [0020] ethylenebis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirconium difluoride
- [0021] ethylenebis(2-methylindenyl)zirconium difluoride
- [0022] ethylenebis(2,4-dimethylindenyl)zirconium difluoride
- [0023] dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,5-benzoin-denyl)zirconium difluoride
- [0024] dimethylsilanediylbis(2-methyl-4,6-diisopro-pylindenyl)zirconium difluoride
- [0025] dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-phenylin-denyl)zirconium difluoride
- [0026] dimethylsilanediylbis(2-ethyl-4-phenylinde-nyl)zirconium difluoride
- [0027] dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-(1-naphth-yl)indenyl)zirconium difluoride

- [0028] dimethylsilanediylbis(indenyl)zirconium difluoride
- [0029] dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-ethylindenyl)zirconium difluoride
- [0030] dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-isopropylindenyl)zirconium difluoride
- [0031] dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-methylindenyl)zirconium difluoride
- [0032] dimethylsilanediylbis(2-ethyl-4-methylindenyl)zirconium difluoride
- [0033] dimethylsilanediylbis(2-methyl- α -acenaphth-1-indenyl)zirconium difluoride
- [0034] phenylmethylsilanediylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirconium difluoride
- [0035] phenylmethylsilanediylbis(2-methylindenyl)zirconium difluoride
- [0036] ethylenebis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirconium difluoride
- [0037] ethylenebis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirconium difluoride
- [0038] ethylenebis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirconium difluoride
- [0039] ethylenebis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirconium difluoride
- [0040] ethylenebis(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirconium difluoride
- [0041] ethylenebis(indenyl)zirconium difluoride
- [0042] ethylenebis(2-methyl-4-ethylindenyl)zirconium difluoride
- [0043] ethylenebis(2-methyl-4-isopropylindenyl)zirconium difluoride
- [0044] ethylenebis(2-methyl-4-methylindenyl)zirconium difluoride
- [0045] ethylenebis(2-ethyl-4-methylindenyl)zirconium difluoride
- [0046] ethylenebis(2-methyl- α -acenaphth-1-indenyl)zirconium difluoride
- [0047] bis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirconium difluoride
- [0048] bis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirconium difluoride
- [0049] bis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirconium difluoride
- [0050] bis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirconium difluoride
- [0051] bis(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirconium difluoride
- [0052] bis(indenyl)zirconium difluoride
- [0053] bis(2-methyl-4-ethylindenyl)zirconium difluoride

- [0054] bis(2-methyl-4-isopropylindenyl)zirconium difluoride
- [0055] bis(2-methyl-4-methylindenyl)zirconium difluoride
- [0056] bis(2-ethyl-4-methylindenyl)zirconium difluoride
- [0057] bis(2-methyl- α -acenaphth-1-indenyl)zirconium difluoride
- [0058] bis(n-butylcyclopentadienyl)zirconium difluoride
- [0059] bis(cyclopentadienyl)zirconium difluoride
- [0060] bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconium difluoride
- [0061] cyclopentadienylzirconium trifluoride
- [0062] pentamethylcyclopentadienylzirconium trifluoride
- [0063] (2-methyl-4,5-benzoidenyl)zirconium trifluoride
- [0064] (2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirconium trifluoride
- [0065] (2-methyl-4-phenylindenyl)zirconium trifluoride
- [0066] (2-ethyl-4-phenylindenyl)zirconium trifluoride
- [0067] (2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirconium trifluoride
- [0068] indenylzirconium trifluoride
- [0069] (2-methyl-4-ethylindenyl)zirconium trifluoride
- [0070] (2-methyl-4-isopropylindenyl)zirconium trifluoride
- [0071] (2-methyl-4-methylindenyl)zirconium trifluoride
- [0072] (2-ethyl-4-methylindenyl)zirconium trifluoride
- [0073] (2-methyl- α -acenaphth-1-indenyl)zirconium trifluoride
- [0074] (n-butylcyclopentadienyl)zirconium trifluoride
- [0075] isopropylidene(9-fluorenyl)cyclopentadienylzirconium difluoride
- [0076] diphenylmethylene(9-fluorenyl)cyclopentadienylzirconium difluoride
- [0077] phenylmethylmethylene(9-fluorenyl)cyclopentadienylzirconium difluoride
- [0078] dimethylsilanediyl(9-fluorenyl)cyclopentadienylzirconium difluoride
- [0079] isopropylidene(9-fluorenyl)(3-methylcyclopentadienyl)zirconium difluoride
- [0080] diphenylmethylene(9-fluorenyl)(3-methylcyclopentadienyl)zirconium difluoride
- [0081] phenylmethylmethylene(9-fluorenyl)(3-methylcyclopentadienyl)zirconium difluoride
- [0082] dimethylsilanediyl(9-fluorenyl)(3-methylcyclopentadienyl)zirconium difluoride
- [0083] isopropylidene(9-fluorenyl)(3-isopropylcyclopentadienyl)zirconium difluoride
- [0084] diphenylmethylene(9-fluorenyl)(3-isopropylcyclopentadienyl)zirconium difluoride
- [0085] phenylmethylmethylene(9-fluorenyl)(3-isopropylcyclopentadienyl)zirconium difluoride
- [0086] dimethylsilanediyl(9-fluorenyl)(3-isopropylcyclopentadienyl)zirconium difluoride
- [0087] isopropylidene(2,7-ditert-butyl-9-fluorenyl)cyclopentadienylzirconium difluoride
- [0088] diphenylmethylene(2,7-ditert-butyl-9-fluorenyl)cyclopentadienylzirconium difluoride
- [0089] phenylmethylmethylene(2,7-ditert-butyl-9-fluorenyl)cyclopentadienylzirconium difluoride
- [0090] dimethylsilanediyl(2,7-ditert-butyl-9-fluorenyl)cyclopentadienylzirconium difluoride
- [0091] ethylenebis(indenyl)titanium difluoride
- [0092] ethylenebis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)titanium difluoride
- [0093] ethylenebis(2-methylindenyl)titanium difluoride
- [0094] dimethylsilanediylbis(indenyl)titanium difluoride
- [0095] bis(indenyl)titanium difluoride
- [0096] bis(cyclopentadienyl)titanium difluoride
- [0097] bis(pentamethylcyclopentadienyl)titanium difluoride
- [0098] cyclopentadienyltitanium trifluoride
- [0099] pentamethylcyclopentadienyltitanium trifluoride
- [0100] indenyltitanium trifluoride
- [0101] (n-butylcyclopentadienyl)titanium trifluoride
- [0102] isopropylidene(9-fluorenyl)cyclopentadienyltitanium difluoride
- [0103] ethylenebis(indenyl)hafnium difluoride
- [0104] ethylenebis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)hafnium difluoride
- [0105] ethylenebis(2-methylindenyl)hafnium difluoride
- [0106] dimethylsilanediylbis(indenyl)hafnium difluoride
- [0107] bis(indenyl)hafnium difluoride
- [0108] bis(cyclopentadienyl)hafnium difluoride
- [0109] bis(pentamethylcyclopentadienyl)hafnium difluoride
- [0110] cyclopentadienylhafnium trifluoride

[0111] pentamethylcyclopentadienylhafnium trifluoride

[0112] indenylhafnium trifluoride

[0113] (n-butylcyclopentadienyl)hafnium trifluoride

[0114] isopropylidene(9-fluorenyl)cyclopentadienyl-hafnium difluoride

[0115] bis(cyclopentadienyltitanium)fluoride

[0116] bis(methylcyclopentadienyltitanium fluoride)

[0117] bis(pentamethylcyclopentadienyltitanium)fluoride

[0118] $[(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)\text{Ti}(\text{F})\text{Nt}-\text{Bu}]_2$

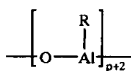
[0119] The organometallic halides required as starting compounds are commercially available or can be prepared by methods known from the literature. The tin fluorides required as starting materials can be prepared by methods known from the literature (Ber. Dtsch. Chem. Ges. (1918), vol. 51, 1447).

[0120] The present invention provides a catalyst system comprising at least one catalyst component and at least one organic boron compound and/or at least one organic aluminum compound and/or at least one organic tin compound as cocatalyst. The catalyst system is obtainable by bringing at least one catalyst component into contact with at least one organic boron compound and/or at least one organic aluminum compound and/or at least one organic tin compound. This forms, in particular, the reaction product of at least one catalyst component and at least one organic boron compound and/or organic aluminum compound and/or organic tin compound and also reaction products of these compounds with condensation agents such as water. Very good polymerization activities are obtained using these catalyst systems. The cocatalyst component which, according to the present invention, may be present in the catalyst system comprises at least one compound of the aluminoxane, Lewis acid or ionic type which is converted into a cationic compound by reaction with a catalyst component.

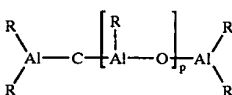
[0121] As aluminoxane, preference is given to using a compound of the formula II



[0122] Aluminoxanes can be, for example, cyclic as in formula III

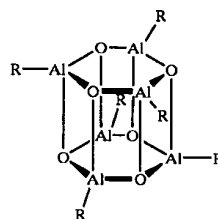


[0123] or linear as in formula IV



(IV)

[0124] or of the cluster type as in formula V, as described in more recent literature; cf. JACS 117 (1995), 6465-74, Organometallics 13 (1994), 2957-2969.



(V)

[0125] The radicals R in the formulae (II), (III), (IV) and (V) can be identical or different and be a C_1 - C_{20} -hydrocarbon group such as a C_1 - C_6 -alkyl group, a C_6 - C_{18} -aryl group, benzyl or hydrogen, and p is an integer from 2 to 50, preferably from 10 to 35.

[0126] The organic radicals are preferably identical and are methyl, isobutyl, n-butyl, phenyl or benzyl, particularly preferably methyl. If the organic radicals are different, they are preferably methyl and hydrogen, methyl and isobutyl or methyl and n-butyl, with hydrogen, isobutyl or n-butyl being present. As Lewis acid, preference is given to using at least one organoboron or organoaluminum compound which contains C_1 - C_{20} -groups such as branched or unbranched alkyl or haloalkyl groups.

[0127] The present invention provides a catalyst system which may further comprise a support. The support component of the catalyst system of the present invention is preferably at least one inorganic oxide such as SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , CaO , ZnO , ThO_2 , carbonates such as Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , sulfates such as Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, BaSO_4 , nitrates such as KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ and also oxides such as Na_2O , K_2O and Li_2O . Supports employed are, in particular, silica and/or alumina and/or polymer supports. The present invention provides polymers and/or copolymers obtainable by polymerization using a catalyst system according to the present invention. Polymers and/or copolymers of 1-alkenes and vinylaromatics obtainable by polymerization using a catalyst system according to the present invention are particularly preferred. Syndiotactic polymers obtainable by polymerization using a catalyst system according to the present invention are very particularly preferred. Syndiotactic polystyrene obtainable by polymerization using a catalyst system according to the present invention is most preferred.

[0128] To polymerize preferably vinylaromatic monomers by the method according to the present invention, fluorine-containing transition metal compounds as catalyst component, organic boron compounds and/or organic aluminum compounds and/or organic tin compounds and reaction products of these with condensation agents, e.g. water, as cocatalyst component and also vinylaromatic monomer are used in any order. It is possible to use one or more supports. One or more solvents can be added thereto in any order. The introduction of the components and the reaction are carried out at atmospheric pressure or under subatmospheric or superatmospheric pressure in an inert gas atmosphere, e.g.

nitrogen, argon or a mixture thereof. The reaction is preferably carried out in the temperature range of from 10 to 70° C. The constituents of the catalyst system are used in any molar ratio to one another. Preference is given to a ratio of aluminum to titanium of 100:1000.

[0129] The invention provides for the use of a catalyst system for preparing a polymer and/or copolymer, particularly for the polymerization and/or copolymerization of 1-alkenes and vinylaromatics, very particularly for the polymerization of styrene.

[0130] The invention is illustrated by the examples.

EXAMPLES

Example 1

[0131] A 100 ml glass reactor heated to 50° C. was charged in a counter-current of argon while stirring with, in succession, 14.1 ml of toluene, 5 ml of a methylaluminoxane solution in toluene (7.5×10^{-4} mol/5 ml), 20 ml of styrene and 0.9 ml of a toluene solution of cyclopentadienyltitanium trifluoride (2.5×10^{-6} mol/0.9 ml). The addition of the tita-

filtered off and washed with ethanol until neutral. The polymer was dried under reduced pressure at room temperature.

Comparative Example 1

[0132] Comparative Example 1 was carried out as described in Example 1, but using Cp^*TiCl_3 as catalyst.

Example 2

[0133] Example 2 was carried out as described in Example 1, but using Cp^*TiF_3 as catalyst.

Comparative Example 2

[0134] Comparative Example 2 was carried out as described in Example 1, but using Cp^*TiCl_3 as catalyst.

[0135] Table 1 below shows the polymerization activities of the catalysts used in Example 1 and Comparative Example 1 and the characteristic data of the polymers obtained in Example 1 and Comparative Example 1.

TABLE 1

| | Comparative Example 1 Cp^*TiCl_3 ^{a)} | | | | Example 1 Cp^*TiF_3 ^{a)} | | | |
|--|---|------------------|------------------|------------------|--|------------------|------------------|------------------|
| T(°C.) ^{b)} | 10 | 30 | 50 | 70 | 10 | 30 | 50 | 70 |
| t(h) ^{c)} | 0.22 | 0.08 | 0.12 | 0.25 | 0.52 | 0.14 | 0.17 | 0.43 |
| [Ti] ^{d)} | 6.25 | 6.25 | 6.25 | 6.25 | 6.25 | 6.25 | 6.25 | 6.25 |
| | $\times 10^{-4}$ | $\times 10^{-4}$ | $\times 10^{-4}$ | $\times 10^{-4}$ | $\times 10^{-5}$ | $\times 10^{-5}$ | $\times 10^{-5}$ | $\times 10^{-5}$ |
| [Al] ^{b)} | 1.88 | 1.88 | 1.88 | 1.88 | 1.88 | 1.88 | 1.88 | 1.88 |
| | $\times 10^{-1}$ | $\times 10^{-1}$ | $\times 10^{-1}$ | $\times 10^{-1}$ | $\times 10^{-2}$ | $\times 10^{-2}$ | $\times 10^{-2}$ | $\times 10^{-2}$ |
| Yield (mg) ^{d)} | 600 | 990 | 3390 | 2880 | 330 | 830 | 1270 | 1860 |
| Activ. ^{e)} | 110 | 480 | 1200 | 460 | 250 | 2400 | 3100 | 1700 |
| M.p. (°C.) ^{f)} | 260/ | 263 | 258/ | 243/ | 264 | 261/ | 257/ | 247/ |
| | 267 | | 250 | 250 | | 267 | 265 | 258 |
| M _w ^{g)} | 390 | 230 | 115 | 40 | 867 | 378 | 96 | 35 |
| M _n ^{h)} | 110 | 107 | 44 | 17 | 557 | 162 | 53 | 17 |
| M _w /M _n ^{d)} | 3.56 | 2.15 | 2.60 | 2.47 | 1.56 | 2.34 | 1.82 | 2.09 |

nium compound was taken as the starting point of the polymerization. After 10 minutes, about 50 ml of a mixture of hydrochloric acid and ethanol were added. Stirring was continued for a further 12 hours. The solid product was

[0136] Table 2 below shows the polymerization activities of the catalysts used in Example 2 and Comparative Example 2 and the characteristic data of the polymers obtained in Example 2 and Comparative Example 2.

TABLE 2

| | Comparative Example 2 Cp^*TiCl_3 ^{a)} | | | | Example 2 Cp^*TiF_3 ^{a)} | | | |
|--------------------------|---|------------------|------------------|------------------|--|------------------|------------------|------------------|
| T(°C.) ^{b)} | 10 | 30 | 50 | 70 | 10 | 30 | 50 | 70 |
| t(h) ^{c)} | 2.80 | 1.03 | 1.00 | 0.77 | 0.52 | 0.35 | 0.22 | 0.23 |
| [Ti] ^{d)} | 6.25 | 6.25 | 6.25 | 6.25 | 6.25 | 6.25 | 6.25 | 6.25 |
| | $\times 10^{-4}$ | $\times 10^{-4}$ | $\times 10^{-4}$ | $\times 10^{-4}$ | $\times 10^{-5}$ | $\times 10^{-5}$ | $\times 10^{-5}$ | $\times 10^{-5}$ |
| [Al] ^{b)} | 1.88 | 1.88 | 1.88 | 1.88 | 1.88 | 1.88 | 1.88 | 1.88 |
| | $\times 10^{-1}$ | $\times 10^{-1}$ | $\times 10^{-1}$ | $\times 10^{-1}$ | $\times 10^{-2}$ | $\times 10^{-2}$ | $\times 10^{-2}$ | $\times 10^{-2}$ |
| Yield (mg) ^{d)} | 49 | 90 | 385 | 730 | 49 | 240 | 375 | 650 |
| Activ. ^{e)} | 0.7 | 3.5 | 15.4 | 38 | 38 | 270 | 690 | 1100 |
| M.p. (°C.) ^{f)} | 276 | 277 | 275 | 274 | 274 | 275 | 275 | 275 |

TABLE 2-continued

| | Comparative Example 2 Cp*TiCl ₃ ^{a)} | | | | | Example 2 Cp*TiF ₃ ^{a)} | | |
|--|---|------|------|------|------|--|------|------|
| M _w ^{b)} | 170 | 189 | 169 | 156 | 966 | 703 | 661 | 511 |
| M _n ^{b)} | 62 | 82 | 47 | 43 | 512 | 353 | 367 | 193 |
| M _w /M _n ^{d)} | 2.75 | 2.31 | 3.63 | 3.61 | 1.89 | 1.99 | 1.80 | 2.64 |

Example 3

[0137] A 200 ml glass reactor heated to 30° C. was charged in a countercurrent of argon while stirring with, in succession, 49 ml of toluene, 0.58 g (0.01 mol) of methylaluminoxane, 50 ml of styrene and 1 ml of a toluene solution of methylcyclopentadienyltitanium trifluoride (10⁻⁵ mol/ml). The addition of the titanium compound was taken as the starting point of the polymerization. After 4 minutes, about 50 ml of a mixture of hydrochloric acid and ethanol were added. Stirring was continued for a further 12 hours. The solid product was filtered off and washed with ethanol until neutral. The polymer was dried under reduced pressure at room temperature.

Comparative Example 3

[0138] Comparative Example 3 was carried out as described in Example 3, but using methylcyclopentadienyltitanium trichloride as catalyst.

[0139] Table 3 below shows the polymerization activities of the catalysts used in Example 3 and Comparative Example 3 and the characteristic data of the polymers obtained in Example 3 and Comparative Example 3.

TABLE 3

| | Comparative Example 3 MeCpTiCl ₃ ^{a)} | Example 3 MeCpTiF ₃ ^{a)} |
|--|--|---|
| T(° C.) ^{b)} | 30 | 30 |
| t (min) ^{c)} | 60 | 4 |
| [Ti] ^{b)} | 5 × 10 ⁻⁵ | 5 × 10 ⁻⁵ |
| [Al] ^{b)} | 0.05 | 0.05 |
| Yield (mg) ^{d)} | 494 | 482 |
| Activ. ^{e)} | 99 | 1160 |
| M.p. (° C.) ^{d)} | 257 | 256 |
| M _w ^{b)} | 261 | 304 |
| M _n ^{b)} | 125 | 134 |
| M _w /M _n ^{d)} | 2.09 | 2.27 |

Example 4 and Comparative Example 4

[0140] Example 4 was carried out as described in Example 3, but using EtMe₄CpTiF₃ as catalyst. Comparative Example 4 was carried out as described in Example 3, but using EtMe₄CpTiCl₃ as catalyst.

[0141] Table 4 below shows the polymerization activities of the catalysts used in Example 4 and Comparative Example 4 and the characteristic data of the polymers obtained in Example 4 and Comparative Example 4.

TABLE 4

| | Comparative Example 4 EtMe ₄ CpTiCl ₃ ^{a)} | Example 4 EtMe ₄ CpTiF ₃ ^{a)} |
|--|--|---|
| T(° C.) ^{b)} | 30 | 30 |
| t (min) ^{c)} | 120 | 10 |
| [Ti] ^{b)} | 5 × 10 ⁻⁵ | 5 × 10 ⁻⁵ |
| [Al] ^{b)} | 0.05 | 0.05 |
| Yield (mg) ^{d)} | 110 | 140 |
| Activ. ^{e)} | 11 | 167 |
| M.p. (° C.) ^{d)} | 277 | 270 |
| M _w ^{b)} | 193 | 768 |
| M _n ^{b)} | 94 | 395 |
| M _w /M _n ^{d)} | 2.06 | 1.94 |

Example 5 and Comparative Example 5

[0142] Example 5 was carried out as described in Example 3, but using PrMe₄CpTiF₃ as catalyst. Comparative Example 5 was carried out as described in Example 3, but using PrMe₄CpTiCl₃ as catalyst.

[0143] Table 5 below shows the polymerization activities of the catalysts used in Example 5 and Comparative Example 5 and the characteristic data of the polymers obtained in Example 5 and Comparative Example 5.

TABLE 5

| | Comparative Example 5 PrMe ₄ CpTiCl ₃ ^{a)} | Example 5 PrMe ₄ CpTiF ₃ ^{a)} |
|--|--|---|
| T(° C.) ^{b)} | 30 | 30 |
| t (min) ^{c)} | 120 | 10 |
| [Ti] ^{b)} | 5 × 10 ⁻⁵ | 5 × 10 ⁻⁵ |
| [Al] ^{b)} | 0.05 | 0.05 |
| Yield (mg) ^{d)} | 103 | 140 |
| Activ. ^{e)} | 10 | 167 |
| M.p. (° C.) ^{d)} | 275 | 271 |
| M _w ^{b)} | 153 | 636 |
| M _n ^{b)} | 75 | 304 |
| M _w /M _n ^{d)} | 2.05 | 2.09 |

Example 6 and Comparative Example 6

[0144] Example 6 was carried out as described in Example 3, but using BuMe₄CpTiF₃ as catalyst. Comparative Example 6 was carried out as described in Example 3, but using BuMe₄CpTiCl₃ as catalyst.

[0145] Table 6 below shows the polymerization activities of the catalysts used in Example 6 and Comparative Example 6 and the characteristic data of the polymers obtained in Example 6 and Comparative Example 6.

TABLE 6

| | Comparative Example 6 BuMe ₄ CpTiCl ₃ ^{a)} | Example 6 BuMe ₄ CpTiF ₃ ^{a)} |
|--|--|---|
| T (° C.) ^{b)} | 30 | 30 |
| t (min) ^{c)} | 120 | |
| [Ti] ^{d)} | 5 × 10 ⁻⁵ | 5 × 10 ⁻⁵ |
| [Al] ^{e)} | 0.05 | |
| Yield (mg) ^{f)} | 121 | |
| Activ. ^{g)} | 12 | 185 |
| M.p. (° C.) ^{h)} | 276 | 273 |
| M _w ⁱ⁾ | 201 | 683 |
| M _n ^{j)} | 93 | 309 |
| M _w /M _n ^{k)} | 2.16 | 2.21 |

Examples 7, 8 and 9

[0146] Examples 7, 8 and 9 were carried out as described in Example 3, but using Cp*₂TiF, Cp*TiF₂(OCOC₆F₅) and Cp*TiF₂(OCOCF₃) as catalysts.

[0147] Table 7 below shows the polymerization activities of the catalysts used in Examples 7, 8 and 9 and the characteristic data of the polymers obtained.

TABLE 7

| | Example 7 Cp* ₂ TiF ^{a)} | Example 8 Cp*TiF ₂ (OCOC ₆ F ₅) ^{a)} | Example 9 Cp*TiF ₂ (OCOCF ₃) ^{a)} |
|--|---|--|--|
| T (° C.) ^{b)} | 30 | 30 | 30 |
| t (min) ^{c)} | 60 | 8 | 10 |
| [Ti] ^{d)} | 5 × 10 ⁻⁵ | 10 ⁻⁴ | 10 ⁻⁴ |
| [Al] ^{e)} | 0.05 | 0.1 | 0.1 |
| Yield (mg) ^{f)} | 174 | 678 | 381 |
| Activ. ^{g)} | 35 | 510 | 229 |
| M.p. (° C.) ^{h)} | 270 | 269 | 269 |
| M _w ⁱ⁾ | 612 | 543 | 558 |
| M _n ^{j)} | 250 | 249 | 261 |
| M _w /M _n ^{k)} | 2.45 | 2.18 | 2.14 |

^{a)}Cp = cyclopentadienyl, Cp* = pentamethylcyclopentadienyl, Me = methyl, Et = ethyl, Pr = propyl and Bu = butyl

^{b)}polymerization temperature

^{c)}polymerization time

^{d)}yield of syndiotactic polystyrene

^{e)}polymerization activity of the catalyst system as yield of syndiotactic polystyrene (sPS) in kg based on the molar amount of titanium compound in mol and based on the polymerization time in h: (kg sPS/mol Ti × h)

^{f)}melting point(s) of the polystyrene from the 2nd heating curve of the DSC (differential scanning calorimetry)

^{g)}weight average molecular weight of the polystyrene divided by 1000, determined by GPC (gel permeation chromatography)

^{h)}number average molecular weight of the polystyrene divided by 1000, determined by GPC (gel permeation chromatography)

ⁱ⁾polydispersity of the polystyrene, determined by GPC (gel permeation chromatography)

^{j)}concentration of the titanium compound in mol/l

^{k)}concentration of methylaluminoxane in mol/l

We claim:

1. A catalyst component for the polymerization of olefins, comprising at least one compound of the formula (I):



where

M¹=Ti, Zr or Hf,

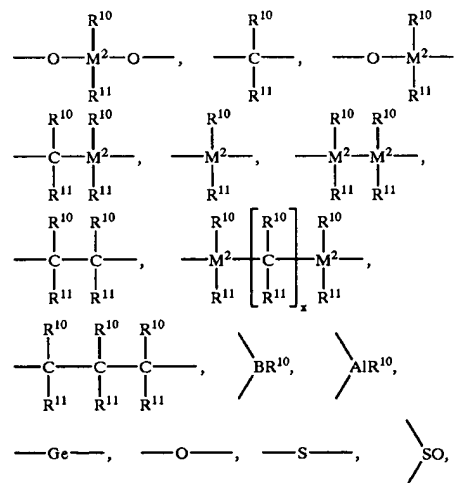
R^a=C₅(R¹, R², R³, R⁴, R⁵) or C₆(R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶), where R¹, R², R³, R⁴, R⁵ and R⁶ are identical or

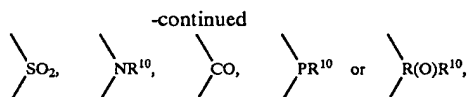
different and are each a hydrogen atom, a C₁-C₂₀-alkyl group, a C₁-C₁₀-alkoxy group, a C₁-C₁₀-fluoroalkyl group, a C₆-C₂₀-aryl group, a C₆-C₁₀-aryloxy group, a C₂-C₁₀-alkenyl group, a C₆-C₁₀-fluoroaryl group, a C₇-C₄₀-arylalkyl group, a C₇-C₄₀-alkylaryl group, a C₈-C₄₀-arylalkenyl group, a silyl group or a germyl group or adjacent radicals R¹, R², R³, R⁴, R⁵ and R⁶ together with the atoms connecting them form a ring system,

R^b=a fluorine atom when m=1, at least one fluorine atom when m>1 and can be identical or different and can be at least one hydrogen atom, a C₁-C₂₀-alkyl group, a C₁-C₁₀-alkoxy group, a C₁-C₁₀-fluoroalkyl group, a C₆-C₂₀-aryl group, a C₆-C₁₀-aryloxy group, a C₂-C₁₀-alkenyl group, a C₆-C₁₀-fluoroaryl group, a C₇-C₄₀-arylalkyl group, a C₇-C₄₀-alkylaryl group, a C₈-C₄₀-arylalkenyl group, an OH group, an NR⁷₂ or SR⁸₁ group, where R⁷ and R⁸ are each a C₁-C₂₀-alkyl group, a C₁-C₁₀-alkoxy group, a C₁-C₁₀-fluoroalkyl group, a C₆-C₂₀-aryl group, a C₆-C₁₀-aryloxy group, a C₂-C₁₀-alkenyl group, a C₆-C₁₀-fluoroaryl group, a C₇-C₄₀-arylalkyl group, a C₇-C₄₀-alkylaryl group, a C₈-C₄₀-arylalkenyl group, a silyl group, a germyl group, a halogen atom, an —OC(O)F group, an —OC(O)CR^c₃ group, an —OC(O)C₃R^d₄ group or an —OC(O)C₆R^e₅ group, where R^c, R^d and R^e are at least one fluorine atom and R^c, R^d and R^e can be identical or different and be at least one hydrogen atom, a C₁-C₂₀-alkyl group, a C₁-C₁₀-alkoxy group, a C₁-C₁₀-fluoroalkyl group, a C₆-C₂₀-aryl group, a C₆-C₁₀-aryloxy group, a C₂-C₁₀-alkenyl group, a C₆-C₁₀-fluoroaryl group, a C₇-C₄₀-arylalkyl group, a C₇-C₄₀-alkylaryl group, a C₈-C₄₀-arylalkenyl group, an OH group, an NR⁷₂ or SR⁸₁ group, a silyl group, a germyl group or a halogen atom,

m and n are integers, m+n=2-4 and m is at least 1.

2. A catalyst component as claimed in claim 1, comprising at least one bridge R⁹ between at least two radicals R^a, R^b is preferably





where R^{10} and R^{11} are identical or different and are each a hydrogen atom, a halogen atom or a C_1 - C_{40} -group such as a C_1 - C_{20} -alkyl group, a C_1 - C_{10} -fluoroalkyl group, a C_1 - C_{10} -alkoxy group, a C_6 - C_{14} -aryl group, a C_6 - C_{10} -fluoroaryl group, a C_6 - C_{10} -aryloxy group, a C_2 - C_{10} -alkenyl group, a C_7 - C_{40} -arylalkyl group, a C_7 - C_{40} -alkylaryl group or a C_8 - C_{40} -arylalkenyl group or R^{10} and R^{11} , in each case together with the atoms connecting them, form one or more rings, and x is an integer from zero to 18,

M^2 is silicon, germanium or tin,

R^9 can also link two units of the formula (I) to one another.

3. A catalyst system comprising at least one catalyst component and at least one organic boron compound and/or at least one organic aluminum compound and/or at least one organic tin compound.

4. A catalyst system as claimed in claim 3, obtainable by bringing at least one catalyst component into contact with at least one organic boron compound and/or at least one organic aluminum compound and/or at least one organic tin compound.

5. A catalyst system as claimed in claim 3 or 4, comprising at least one inorganic and/or organic support.

6. A polymer and/or copolymer obtainable by polymerization using a catalyst system as claimed in any of claims 3 to 5.

7. A polymer and/or copolymer of 1-alkenes and vinylaromatics, obtainable by polymerization using a catalyst system as claimed in any of claims 3 to 5.

8. A syndiotactic polymer obtainable by polymerization using a catalyst system as claimed in any of claims 3 to 5.

9. A syndiotactic polystyrene obtainable by polymerization using a catalyst system as claimed in any of claims 3 to 5.

10. A process for polymerization and/or copolymerization using a catalyst system as claimed in any of claims 3 to 5.

11. A process as claimed in claim 10 for polymerization and/or copolymerization of 1-alkenes and vinylaromatics.

12. A process as claimed in claim 10 or 11 for the polymerization of styrene to syndiotactic polystyrene.

13. The use of a catalyst system for preparing a polymer and/or copolymer, particularly for the polymerization and/or copolymerization of 1-alkenes and vinylaromatics, very particularly for the polymerization of styrene.

* * * * *